NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

PUBLICATIONS ET TITRES

DE

M. PIERRE BRETEAU

PARIS

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 120

—

1928

TITRES ET FONCTIONS

1893. Élève du service de santé militaire.

1895. Licencié ès sciences physiques.

1896. Pharmacien de 1re classe.

1897. Pharmacien aide-major.

1901. Pharmacien-major.

1907. Agrégé de Chimie au Val-de-Grâce.

1911. Docteur ès sciences physiques.

1918. Pharmacien principal.

1919. Membre de la Commission du Codex.

1919. Répétiteur de Chimie à l'École polytechnique.

1920. Professeur de Chimie au Val-de-Grâce.

1920. Chargé, comme suppléant, du Cours de Chimie organique à l'École polytechnique.

1920. Membre consultant du Comité consultatif de santé.

1927. Secrétaire technique de la Commission du Codex.

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

Les travaux scientifiques de M. Breteau ont été groupés sous les titres suivants :

Chimie minérale.

Chimie organique.

Chimie biologique.

Chimie analytique et Toxicologie.

Pharmacie.

CHIMIE MINÉRALE

Sur le sulfure de calcium phosphorescent. *Comptes rendus*, 1915. *Bulletin de la Société chimique*, 4e série, t. XIX, 1916, p. 75.

Verneuil avait reproduit le sulfure phosphorescent de Balmain, dont le mode de préparation était demeuré secret, en chauffant dans des conditions convenables du carbonate de chaux, mélangé de soufre et additionné de petites quantités de carbonate de sodium et de chlorure de sodium et de traces de sous-nitrate de bismuth.

Pour Verneuil, il faut que la préparation renferme un peu de chlorure et de carbonate de sodium; c'est indispensable pour que la phosphorescence se manifeste.

Ayant eu l'occasion de répéter les expériences de Verneuil, j'ai observé que le carbonate et le chlorure de sodium ne sont pas indispensables pour la phos-

phorescence du sulfure de calcium, que le chauffage au rouge vif dans un four Perrot est nuisible et qu'il est préférable de former d'abord le sulfure de calcium.

Le sulfure de calcium est obtenu en chauffant, dans un four à moufle, au rouge sombre, pendant 1 heure, un mélange exact de 100 gr. de carbonate de calcium précipité pur, bien exempt de carbonate et de chlorure alcalins, avec 30 gr. de soufre en canon pulvérisé. Le mélange est placé dans un creuset couvert.

Après refroidissement, on retire un sulfure de calcium blanc, pulvérulent.

Ce sulfure blanc, exposé à la lumière du jour, ne tarde pas, le plus souvent, à prendre superficiellement une teinte rosée qui disparaît s'il est ensuite placé dans l'obscurité. Cette phototropie du sulfure de calcium est, comme l'a observé Mourelo, absolument indépendante de la phosphorescence quoique compatible avec elle et il n'existe aucune relation entre l'intensité des deux phénomènes.

Le sulfure de calcium blanc ou rosé, pulvérulent, est alors imprégné de 1/10 000 de son poids de bismuth.

Pour cela, on utilise une solution de 0 gr. 30 d'azotate basique de bismuth dans 200 cc. d'alcool absolu additionné de quelques gouttes d'acide azotique : 1 cc. de cette solution contient 1 milligramme de bismuth.

On fait une pâte avec un poids déterminé de sulfure de calcium et une quantité suffisante d'alcool absolu; puis on ajoute le volume suffisant de la solution de bismuth pour introduire dans la pâte la dose optima de 1/10 000 de bismuth par rapport au sulfure de calcium. On mélange très exactement.

Après dessiccation à l'air ou à l'étuve, le mélange, contenu dans un creuset couvert, est, pendant deux heures, chauffé dans un four à moufle. La température convenable est, pour le modèle courant de four, réalisée par l'alimentation avec deux prises de gaz. On laisse refroidir lentement dans le four.

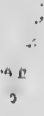
Le sulfure de calcium ainsi préparé est pulvérulent et doué d'une très belle et durable phosphorescence violette par la seule addition d'une trace de bismuth.

La phosphorescence n'est donc pas inhérente à la présence essentielle de petites quantités de carbonate et de chlorure de sodium.

D'ailleurs, si au mélange de sulfure de calcium et de bismuth, on ajoute 1/100 de son poids de sulfure de sodium, calculé en Na^2S, on obtient un résultat semblable. On utilise pour l'imprégnation une solution titrée de monosulfure de sodium ($Na^2S,9H^2O$) dans l'alcool absolu que l'on ajoute avant ou après la solution de bismuth. On chauffe dans les mêmes conditions que précédemment.

En préparant simultanément un sulfure de calcium au bismuth seul, un sulfure au bismuth et sulfure de sodium, un sulfure au bismuth, chlorure et

carbonate de sodium, les produits obtenus ne montrent aucune différence dans l'éclat de la phosphorescence qui est très belle. Le chauffage au rouge vif, dans un four Perrot, m'a constamment donné des résultats médiocres ou nuls. L'emploi du manganèse, signalé par divers auteurs comme un excellent phosphorogène, m'a toujours donné des résultats négatifs, sans que j'aie pu en découvrir la cause. Par contre, j'ai employé avec succès le molybdène, mieux le tungstène, moins bien le vanadium, comme substituants du bismuth pour rendre phosphorescent le sulfure de calcium.



CHIMIE ORGANIQUE

Sur la solanine (en commun avec M. Cazeneuve). *Comptes rendus*, CXXVIII, 1899, p. 887.

Après avoir montré combien profondes sont les divergences des auteurs sur la composition et les propriétés de la solanine, je me suis attaché à obtenir un *produit inaltéré* et soigneusement purifié par une *méthode nouvelle*.

Le produit obtenu diffère complètement de ceux décrits par les auteurs.

J'ai obtenu, avec un rendement de 0 gr. 5 environ par kilogramme de germes, un corps très léger, en aiguilles soyeuses et absolument incolores, insoluble dans l'eau et dans l'éther éthylique, très peu soluble dans l'alcool froid, plus soluble dans l'alcool chaud.

La solanine pure est à peine alcaline au tournesol très sensible. Elle fond à 250°. L'analyse élémentaire conduit à la formule $C^{23}H^{41}NO^{10}$, $2H^2O$.

La solanine pure se différencie des solanines décrites par les phénomènes de coloration produits soit au contact de l'acide sulfurique (D = 1,84), soit de l'acide nitrique (D = 1,5) ou de l'acide chlorhydrique (D = 1,171).

La solanine pure se colore à peine en jaune par l'acide sulfurique monohydraté. Cette teinte devient sur les bords, avec le temps, légèrement rosée, puis violette.

Les solanines décrites donnent, au contraire, ces caractères de coloration d'une façon très intense. Elles se colorent en orangé au contact de l'acide sulfurique, puis passent au violet foncé et au brun.

L'acide nitrique (D = 1,5) donne, avec la solanine pure, une solution immédiate, incolore, qui ne devient à peine rosée qu'au bout d'un fort long temps.

Les solanines décrites donnent, avec l'acide nitrique, une solution incolore, qui passe rapidement à une coloration pourpre magnifique, laquelle disparaît bientôt.

L'acide chlorhydrique (D = 1,171) jaunirait la solanine, d'après les chimistes qui ont étudié ce glucoside.

Le produit pur reste absolument incolore.

Enfin, une goutte d'un mélange, encore chaud, d'alcool absolu (9 parties) et acide sulfurique monohydraté (6 parties), colore en vert clair les cristaux de solanine pure, tandis que le liquide qui baigne ces cristaux prend une teinte rose très pâle.

Une solanine d'origine allemande a donné, avec ce réactif, une coloration rouge sang.

L'analyse élémentaire et les phénomènes de coloration, au contact des acides concentrés, distinguent nettement la solanine que j'ai préparée des produits déjà décrits.

Sur les hydrures de phénanthrène. *Comptes rendus*, t. CXL, 1904, p. 942.

J'ai préparé divers hydrures de phénanthrène, en particulier l'octohydrure, en appliquant au phénanthrène la méthode catalytique d'hydrogénation au nickel de MM. Sabatier et Senderens. J'ai indiqué les conditions précises dans lesquelles il faut opérer et j'ai fait connaître les constantes physiques du tétra- et de l'octohydrure de phénanthrène.

Méthode pour le dosage rapide du carbone et de l'hydrogène dans les substances organiques (en commun avec M. H. Leroux). *Comptes rendus*, t. III, 1907, p. 524. — *Bulletin de la Société chimique*, 4e série, t. III, 1908, p. 15.

Sur un tube MN (fig. 1), de porcelaine ou de quartz fondu opaque, de 15cm de longueur et de 6mm de diamètre extérieur, on enroule un fil de platine iridié de 0mm,3 de diamètre et de 30cm de longueur. La première spire est attachée en I

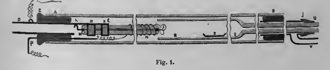


Fig. 1.

à un gros fil de platine KI (scellé en N, dans le tube de porcelaine), et la dernière en O à un autre fil de platine OP qui traverse un bouchon de caoutchouc C. Le tube MN, *qui n'est traversé par aucun courant gazeux*, est fixé à un tube DE, en nickel ou, de préférence, en argent, de 4cm,5 de longueur et de 6mm

de diamètre extérieur, au moyen des agrafes *m* et *n* soudées sur le prolongement métallique. Un courant électrique DKIOP, empruntant 80 watts, porte au rouge sombre la spirale de platine. Le tube métallique traverse le bouchon C, qui s'adapte au tube à combustion AB, en verre d'Iéna ou en quartz transparent, de 35^{cm} de longueur et de 16^{mm} de diamètre intérieur.

La substance, placée dans une nacelle cloisonnée en porcelaine, en platine ou en quartz, est introduite dans le tube à combustion au moyen du tube d'introduction à double adduction d'oxygène de M. Dennstedt : à un tube RS de 12^{cm} de longueur et de 14^{mm} de diamètre, on soude un tube semi-capillaire SU de 25^{cm} de longueur et de 6^{mm} de diamètre extérieur. Ce tube d'introduction, en verre d'Iéna ou en quartz transparent, est disposé dans le tube à combustion de manière qu'une ou deux spires de fil fin de platine pénètrent dans sa partie large : on évite ainsi la combustion explosive. La partie capillaire SU traverse la branche horizontale d'un tube en T dont elle est rendue solidaire par un joint *i* en caoutchouc épais. Le tube en T porte le bouchon fermant l'extrémité B du tube à combustion. Un courant d'oxygène sec arrive *dans* le tube d'introduction par sa partie capillaire, et un autre courant du même gaz *autour* du même tube par la branche libre V du tube en T. La vitesse des courants gazeux est appréciée au moyen de deux petits barboteurs placés en amont sur leur trajet.

On adapte au tube DE les appareils d'absorption. Ces appareils doivent avoir une grande puissance d'absorption. Les tubes en U ont une capacité en rapport

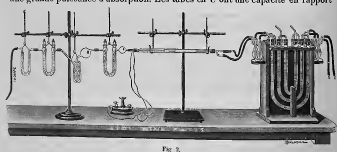


Fig. 2.

avec le volume de l'oxygène qui passe. Comme tube à lessive de potasse, on utilisera, de préférence, le tube spécial employé par MM. Carrasco et Plancher, lequel a donné toute satisfaction. Après s'être assuré de l'étanchéité de tout le système (fig. 2), on retire, sans interrompre les courants gazeux, le tube d'introduction, dans la partie médiane Z duquel on dispose la nacelle contenant 0^{g},15 à

$0^g,20$ de substance. Le tube est ensuite remis en place. Le courant d'oxygène intérieur est réglé à la vitesse d'une bulle à peine toutes les deux secondes, de manière à refouler doucement les vapeurs organiques sans qu'elles puissent refluer vers le tube semi-capillaire ; le courant extérieur périphérique doit être suffisamment rapide pour amener incessamment un excès notable d'oxygène ; on obtient ce résultat en le réglant à la vitesse de 1^{cm^3} par seconde. Tous les joints, bouchons et tubes de caoutchouc doivent, avant emploi, avoir séjourné pendant 4 heures, à l'étuve, à 120°, dans un courant d'air sec.

La spirale de platine étant au rouge sombre, la substance est, au moyen d'un seul bec de Bunsen, chauffée par intervalles, très lentement, pour en provoquer, d'une manière intermittente, la volatilisation ou la décomposition progressive. On a soin de chauffer avec la même flamme, ou, si besoin est, avec un autre bec de Bunsen placé à l'arrière, la portion du tube voisine de la soudure pour éviter toute condensation de vapeur en ce point. Un courant d'oxygène intérieur trop rapide, ou un échauffement trop brusque, amenant trop de vapeurs organiques dans l'excès d'oxygène, détermineraient une combustion explosive. Le critérium de la bonne marche de l'opération consiste dans l'incandescence vive des premières spires de platine qui, du rouge sombre, sont portées au rouge blanc, et aussi dans la production, vers ce même point, d'une petite flamme non explosive qui doit rester à l'intérieur du tube d'introduction, ou n'en dépasser qu'à peine le bord libre. La décomposition de la substance achevée, on brûle complètement et très rapidement le charbon résiduel en le chauffant fortement et en augmentant la vitesse du courant d'oxygène intérieur.

Pour les corps d'une volatilité analogue à celle de l'éther, de l'alcool, et ne laissant pas de charbon, le tube semi-capillaire est remplacé par un tube plein : le courant gazeux intérieur est donc supprimé. On ne chauffe pas la substance. Le rayonnement du platine incandescent suffit à provoquer la lente vaporisation du liquide.

Ainsi que MM. Morse et Taylor l'ont déjà reconnu, il a été constaté que, sous l'influence de la haute température atteinte par la spirale, il y a volatilisation du platine qui vient se déposer, extrêmement divisé, à l'ouverture du tube d'introduction, sur la paroi intérieure du tube AB et sur le tube de porcelaine. Je considère la formation de cette pellicule extrêmement active, comme très favorable pour l'oxydation des vapeurs organiques. Elle ne gêne pas, car on la distingue aisément, au cours de la combustion, du dépôt éventuel de carbone.

La durée de la combustion proprement dite de $0^g,15$ environ de matière, varie de 15 à 40 minutes, suivant la nature de la substance organique.

Cette méthode de dosage du carbone et de l'hydrogène dans les substances organiques *présente des avantages manifestes qui la rendent particulièrement*

recommandable : rapidité d'exécution, simplicité de l'appareil employé, précision des résultats obtenus; elle offre, de plus, la possibilité extrêmement précieuse de suivre, *de visu*, à chaque instant, la marche de la décomposition pyrogénée de la substance et de constater, de même, la fin de l'opération par la complète disparition de tout le charbon résiduel.

Cette méthode figure dans la 8e Édition française du *Traité d'Analyse chimique quantitative* de Frésénius, et dans le *Dictionnaire de chimie appliquée* de Thorpe.

Hydrogénations en présence de palladium. Application au phénanthrène. *Comptes rendus*, t. CLI, 1910, p. 1368.

Il est surprenant que le palladium, dont les propriétés absorbantes pour l'hydrogène sont cependant connues depuis fort longtemps, n'ait été employé, comme agent auxiliaire d'hydrogénation, que pour quelques composés comme l'oxyde azotique, le nitrobenzène, la benzine, l'acide oléique, l'acide cinnamique, le benzonitrile.

J'ai hydrogéné le phénanthrène en employant le palladium sous des états physiques différents : mousse, noir de palladium et palladium précipité.

Mousse de palladium. — Dans un tube de verre mince de 9^{mm} de diamètre, on introduit 15^g de mousse de palladium résultant de la calcination, à basse température, du chlorure de palladammonium. La mousse retenue entre deux tampons d'amiante occupe ainsi une longueur d'environ 15^{cm}. Un dispositif approprié permet de chauffer à la température de 160° environ, au moyen de vapeurs d'essence de térébenthine, la partie du tube contenant la mousse.

En avant du palladium, on place une petite nacelle préalablement remplie de phénanthrène fondu. Le tube étant parcouru par un courant lent d'hydrogène, et la mousse de palladium étant chauffée, on fait fondre le phénanthrène de manière que le courant gazeux entraîne, peu à peu, sur le palladium, les vapeurs de carbure à hydrogéner. Le produit d'hydrogénation est recueilli à l'autre extrémité du tube.

Dans ces conditions, j'ai obtenu un mélange de tétrahydrure et d'octohydrure de phénanthrène ; à raison de la faible longueur sur laquelle est répartie la substance active, il faut environ 12 heures pour hydrogéner 20^g de phénanthrène.

Noir de palladium. — Une solution de 10^g de phénanthrène dans 200^{cm^3} de cyclohexane tenant en suspension 5^g de noir de palladium provenant de la réduc-

tion du chlorure palladeux, *très pur*, par le formol, suivant la méthode indiquée par Lœw pour le noir de platine, est introduite dans un récipient qu'on met en communication permanente avec un générateur d'hydrogène et qu'on agite mécaniquement. L'absorption du gaz terminée, le palladium est séparé par filtration et la solution est distillée. Le résidu constitue le produit d'hydrogénation.

Avec le phénanthrène, j'ai uniquement obtenu le tétrahydrure. C'est le premier exemple d'hydrogénation d'un carbure aussi condensé, au moyen du noir de palladium.

Palladium précipité. — Après avoir vainement tenté d'hydrogéner le phénanthrène en suivant les indications données par M. Zelinsky pour la réduction des iodures et bromures des alcools cycliques en carbures correspondants, j'ai réalisé cette hydrogénation dans les conditions suivantes :

Dans une solution de 10^g de phénanthrène dans l'alcool à 95° ou dans l'éther éthylique, on introduit 100^g de zinc, puis, peu à peu, une solution concentrée, dans l'acide chlorhydrique, de chlorure palladeux, *très pur*, correspondant à 10^g de palladium. Le palladium étant précipité, on laisse tomber goutte à goutte, au moyen d'une ampoule à brome, de l'acide chlorhydrique concentré, ou mieux, on fait arriver, bulle à bulle, au sein de la solution, un courant de gaz chlorhydrique. Le mélange est agité fréquemment pendant l'attaque du métal. La dissolution du zinc terminée, on sépare le palladium par filtration; le liquide est précipité par l'eau et épuisé par l'éther éthylique. La solution éthérée, séparée et séchée, est distillée. Le résidu constitue le produit d'hydrogénation.

Avec le phénanthrène, j'ai obtenu le tétrahydrure.

C'est le premier exemple d'hydrogénation d'un carbure au moyen de palladium précipité.

Étude de diverses méthodes d'hydrogénation dans leur application au phénanthrène. *Thèse présentée à la Faculté des Sciences de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques.* 1911.

Dans son étude sur le fluorène et les carbures pyrogénés, M. P. Barbier, après avoir établi les relations du fluorène et du phénanthrène, émet l'idée que le fluorène existe dans le goudron de houille comme produit de destruction du phénanthrène, en vertu d'une réaction analogue à celle qui donne naissance à la benzine lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur l'un quelconque de ses homologues supérieurs. Il suffirait pour cela que le phénanthrène, au moment de sa

formation, fixât H^2 et se changeât en hydrure $C^{14}H^{12}$; cet hydrure, qui serait l'homologue supérieur du fluorène, subissant l'action de la chaleur, se détruirait en donnant du fluoréne $C^{13}H^{10}$.

J'ai tenté de préparer ce dihydrure. J'ai échoué en ce sens que l'hydrogénation a constamment dépassé le but, puisque j'ai toujours obtenu du tétrahydrure comme premier terme d'hydrogénation.

Divers opérateurs ont prétendu avoir obtenu ce dihydrure. J'ai refait certains de ces travaux : je n'ai pas retrouvé les résultats annoncés.

Obtenant toujours le tétrahydrure comme premier terme d'hydrogénation du phénanthréne, j'ai eu aussi en vue, en appliquant à ce carbure soit des méthodes d'hydrogénation connues, soit des *méthodes nouvelles* que j'ai imaginées, de vérifier (ce que M. Barbier avait déjà fait) que le phénanthrène ne donne pas de stilbéne par hydrogénation, ce qui aurait pu se faire par une sorte de réaction inverse de l'action déshydrogénante de la chaleur sur le stilbène qui se porte sur les groupes phényliques pour donner du phénanthrène.

Les questions posées par M. Barbier demeurent donc encore sans solutions expérimentales.

Mais les tentatives que j'ai faites pour les résoudre m'ont amené à des constatations intéressantes sur les méthodes d'hydrogénation catalytiques, notamment sur les diverses formes d'emploi du palladium comme agent auxiliaire d'hydrogénation.

Dans ce travail, j'ai étudié, dans leur application au phénanthrène, diverses méthodes d'hydrogénation et j'ai montré que le premier terme obtenu a toujours été le tétrahydrure.

Après avoir confirmé les données de Bamberger et Lodter relatives à l'emploi du sodium et de l'alcool amylique, j'ai montré qu'on pouvait obtenir les mêmes résultats soit avec le sodium et l'alcool absolu, soit avec le calcium et l'alcool absolu, en utilisant, dans ce dernier cas, la technique que j'ai indiquée.

J'ai, d'autre part, réussi à appliquer la méthode au nickel de MM. Sabatier et Senderens après avoir déterminé avec précision les conditions relatives aux températures de préparation du nickel pyrophorique et d'hydrogénation du phénanthrène.

Puis, j'ai longuement décrit les procédés d'hydrogénation avec le palladium comme agent auxiliaire employé sous diverses formes et montré son action efficace alors que le platine n'avait pas agi.

J'ai fait connaître un mode d'obtention de nickel et de palladium réduits par l'hypophosphite de sodium avec la technique à suivre pour les utiliser dans un processus d'hydrogénation.

J'ai aussi réalisé l'hydrogénation électrolytique du phénanthrène au contact d'une cathode recouverte de palladium spongieux.

Enfin, j'ai indiqué les principales constantes et quelques propriétés du tétrahydrure et de l'octohydrure de phénanthrène.

Méthode d'hydrogénation par le calcium et l'alcool absolu. *Bulletin de la Société chimique*, 4e série t. IX, 1911, p. 615.

J'ai mis à profit une remarque de M. G. Doby au sujet de la formation d'éthylate de calcium au moyen d'une solution alcoolique de gaz ammoniac.

Dans l'action réciproque du gaz ammoniac, du calcium et de l'alcool éthylique, il se forme d'abord de l'amidure de calcium que l'alcool transforme ensuite en éthylate avec régénération d'ammoniac. C'est-à-dire qu'avec peu d'ammoniac il est théoriquement possible d'amorcer la réaction d'hydrogénation ; pratiquement, il faut une certaine quantité de ce gaz.

J'ai opéré dans les conditions suivantes :

Dans un ballon de 1 litre, surmonté d'un réfrigérant à reflux, contenant 15g de calcium en limaille, on verse une solution de 5g du corps à réduire dans 200 cc. d'alcool absolu. On chauffe à l'ébullition, puis on fait arriver du gaz ammoniac sec au sein de la solution alcoolique. Dès que la réaction est amorcée, on éteint le feu ; elle se poursuit dès lors rapidement avec dégagement tumultueux d'hydrogène. Quand le calcium est entièrement dissous, on maintient à l'ébullition pendant 1 heure. On verse dans de l'acide chlorhydrique dilué. On extrait par l'éther éthylique ; la solution éthérée, séchée, est distillée. Le résidu constitue le produit de réduction.

L'hydrogénation au calcium, avec la technique que je donne, est infiniment plus commode et plus rapide que celle au sodium et les produits retirés sont plus purs de premier jet.

Cette méthode d'hydrogénation par le calcium est certainement susceptible de nombreuses applications.

Hydrogénation au moyen du nickel et de l'hypophosphite de sodium. *Bulletin de la Société chimique*, 4e série, t. IX, 1911, p. 518.

Wurtz a signalé que la solution aqueuse d'hypophosphite de nickel se réduit partiellement lorsqu'on l'évapore à 100°, en déposant du nickel métallique, et que la réduction est complète quand les cristaux humectés d'eau sont chauffés

à 120°. Il ajoute que cet hypophosphite de nickel partage, avec l'hypophosphite de cuivre, la propriété de se réduire avec dégagement d'hydrogène.

J'ai donc, comme suite à cette remarque, examiné comment se comportaient les solutions neutres de sels de nickel vis-à-vis de l'hypophosphite de sodium :

Si, à une solution de 20g de sulfate de nickel dans 150g d'eau, on ajoute 100g d'hypophosphite de sodium dissous dans 300g d'eau, il ne paraît y avoir aucune réaction; même, si l'on maintient le mélange dans un ballon placé sur un bain-marie bouillant, on n'observe aucune trace de réduction dans les premiers moments. Mais, si on laisse le mélange quelques heures dans ces conditions, un commencement de réduction se produit et, dès que la réaction est amorcée, elle progresse jusqu'à ce que tout le nickel soit précipité; il y a un fort dégagement d'hydrogène. Le plus souvent, dans ces conditions, le nickel ne se précipite pas en fine poudre noire, mais en feuilles brillantes, très légères, et, si le ballon a été préalablement bien dégraissé aux alcalis, et que les solutions aient été bien filtrées, le ballon est très brillamment nickelé.

J'ajoute tout de suite que ce nickel en feuilles se montre ensuite inapte à décomposer l'eau en présence d'hypophosphite de sodium.

Pour obtenir un nickel pourvu de cette propriété, il convient d'opérer la réduction dans les conditions suivantes :

20g de sulfate de nickel sont dissous dans 100g d'eau; la solution, contenue dans un ballon, est placée dans un bain-marie bouillant. On ajoute d'un seul coup 70g d'hypophosphite de sodium, et l'on agite. La réduction ne tarde pas à s'amorcer, elle se poursuit progressivement et rapidement; au bout de 1 heure, elle est complète. On remplit le ballon d'eau distillée, on laisse la poudre de nickel se déposer, on sépare le liquide surnageant et on lave par décantation.

La poudre de nickel ainsi préparée est éminemment apte à décomposer l'eau en présence d'hypophosphite de sodium; il se forme du phosphite acide de sodium et de l'hydrogène se dégage. Cet hydrogène se fixe sur les composés non saturés et réduit les dérivés nitrés.

Hydrogénation au moyen du palladium précipité et de l'hypophosphite de sodium. *Bulletin de Société chimique*, 4e série, t. IX, 1911, p. 515.

J'ai observé que la précipitation du palladium de la solution de son chlorure peut être obtenue au moyen de l'*hypophosphite de sodium* et qu'on peut opérer à froid, en milieu acide, neutre ou alcalin. Le palladium ainsi précipité

peut, à froid, oxyder une quantité illimitée d'hypophosphite de sodium et l'hydrogène dégagé est apte à produire diverses réductions.

Une solution chlorhydrique de chlorure palladeux pur, correspondant à 5g de palladium, est neutralisée par le carbonate de sodium; un excès de sel alcalin ne gêne pas. On ajoute alors, goutte à goutte, et en refroidissant, une solution aqueuse saturée d'hypophosphite de sodium; il se forme instantanément un précipité spongieux noir, avec un dégagement tumultueux d'hydrogène; le précipité est lavé par décantation avec de l'eau contenant quelques gouttes de la solution d'hypophosphite de sodium.

Ce palladium précipité est éminemment apte à décomposer l'eau en présence d'hypophosphite de sodium : il se forme du phosphite acide de sodium et il se dégage de l'hydrogène apte aux réductions. Si la réduction peut être faite en milieu acide, il suffit d'entretenir le dégagement d'hydrogène par des additions d'hypophosphite de sodium.

Si la réduction doit être effectuée en milieu neutre, on ajoute une solution aqueuse contenant une demi-molécule de carbonate de sodium pour une molécule d'hypophosphite. Enfin, si la réduction exige un milieu alcalin, on ajoute un excès de carbonate de sodium.

Les réductions peuvent être faites en milieu alcoolique. Dans ce cas, si, au cours de la réduction, il se formait deux couches, une couche inférieure saline aqueuse dense et une couche alcoolique, il suffirait d'ajouter de l'eau pour les faire disparaître ou bien on pourrait décanter et séparer au moyen d'un entonnoir la couche saline aqueuse dense.

CHIMIE BIOLOGIQUE

Sur la valeur de la teinture de gaïac comme réactif des agents d'oxydation. *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 6e série, t. VII, 1898, p. 569.

La résine de gaïac, qui bleuit au contact de certains agents d'oxydation, est en particulier indiquée comme réactif sensible du sang, du sulfate de cuivre, de l'acide cyanhydrique, du phosphore, des oxydases, etc., soit par action directe, soit en faisant intervenir l'essence de térébenthine.

J'ai observé que ce bleuissement de la teinture de gaïac peut se produire dans des circonstances encore non signalées, qu'il peut prêter à des confusions d'abord, et ensuite qu'il perd de son importance en raison même de la multiplicité des circonstances où il a été constaté.

Inversement, le phénomène du bleuissement dépend de conditions mal appréciées, de telle sorte qu'en faisant varier légèrement ces conditions, le réactif peut être infidèle. Sa valeur en est d'autant diminuée.

Dans ce travail, j'ai fait ressortir les précautions minutieuses dont il faut s'entourer quand on cherche à caractériser un corps oxydant par la formation du bleu de gaïac.

J'ai insisté sur la recherche toxicologique du sang par la méthode de Van Deen, et montré que l'oxyhémoglobine n'intervient pas dans la réaction; j'ai établi que, dans le lait, il existe une matière organique calcique servant d'agent convoyeur de l'oxygène actif.

Puis, à l'aide des substances les plus diverses, j'ai réussi à reproduire le phénomène observé avec le sang et le lait.

En résumé, il est démontré que, dans la recherche du sang et de l'acide cyanhydrique par la teinture de gaïac, un résultat positif n'est pas caractéristique.

Poursuivant cette étude de contrôle sur la teinture de gaïac employée comme réactif de certaines matières oxydantes, je me suis demandé, avec d'autres chimistes, si l'ozone intervient dans le phénomène du bleuissement.

L'expérienee a indiqué que l'oxygène convoyé dans les réaetions produites avec le térébentbène n'est pas à l'état d'ozonc, et a mis en évidenee le rôle du papier dans la recherche du pbospbore à l'aide du papier de gaïac. Là encore, il n'est pas exact de dire que la réaction a lieu sous l'influence de l'air ozonisé.

Kingzett a établi qu'il n'existe pas d'ozone dans l'essenee de térébenthine aérée.

Pour M. Berthelot, l'oxygénc actif existe dans le carbure, à l'état de combinaison oxygénée, peu stable, qui eéderait aisément son oxygène apte à oxyder un grand nombre de corps que l'oxygéne libre ne peut oxyder.

Quel est donc le rôle de ces convoyeurs d'oxygène aptc à oxyder?

On peut admettre que ces corps enlèvent l'oxygéne peu stable, fixé sur l'essence de térébenthine, qu'ils lui impriment une qualité oxydante spéciale, lui créent un état particulier, que ne possède pas d'ailleurs l'oxygéne libre.

Ce qu'il y a de certain, c'est que les corps les plus banals : noir animal, papier à filtre, jouent ce rôle singulier, en même temps que certaines substances renfermées dans le sang, le lait, etc.

Certains corps, d'autre part, les ferments oxydants (oxydases), bleuissent directement la teinture de gaïac, sans intervention de térébenthène; c'est cette action directe surtout qui a de l'importanee et qui doit fixer plus spécialement l'attention.

Toutes les fois, au contraire, que l'intervention de l'essence de térébenthine est nécessaire comme intermédiaire pour le bleuissement de la teinture de gaïac, il ne faut se prononcer qu'avee la plus grande réserve, vu les circonstances multiples et fréquentes où le phénomène peut être constaté.

Sur l'hématine du sang et des variétés suivant les espèces animales
(en commun avec M. Cazeneuve). *Comptes rendus*, t. CXXVIII, 1899, p. 678.

La préparation de l'hématine pure a toujours constitué un obstacle à l'étude minutieuse de cette substance, en raison de sa longueur et de ses faibles rendements.

La méthode nouvelle imaginée a l'avantage d'être rapide et de donner un produit chimiquement pur, comme le prouvent la constance des chiffres de l'analyse élémentaire portant sur l'hématine provenant de plusieurs préparations, avec un sang de même origine animale, et ensuite la concordance des chiffres indiqués pour l'hématine de bœuf avec eeux d'Hoppe-Seyler et de Cazeneuve, publiés antérieurement.

Le rendement est de 1g environ d'hématine par litre de sang.

Les solvants employés dans le lavage sont plus ou moins teintés suivant la variété animale qui a fourni le sang, ce qui indique une très légère solubilité, même à froid.

Ces solutions, neutres au papier de tournesol, donnent au spectroscope les deux bandes indiquées pour les solutions alcalines d'hématine.

L'hématine doit, en somme, être envisagée comme insoluble dans tous les dissolvants neutres. La trace en solution, qui est signalée et qu'on ne constate qu'avec de l'hématine récemment précipitée, ne peut modifier cette conclusion.

L'hématine séchée à la température ordinaire, puis portée pendant vingt-quatre heures à 135° (ce qui ne l'altère nullement), donne des chiffres constants à l'analyse.

	Bœuf	Cheval.	Mouton
	—	—	—
C.	64,68	64,57	64,24
H	5,35	5,38	5,52
N.	9,02	10,11	9,41
Fe.	8,81	9,38	10,65
O.	12,16	10,76	10,38
	100,00	100,00	100,00

Ci-après les analyses antérieurement publiées par Hoppe-Seyler, par Cazeneuve et par Nencki et Sieber :

	Hoppe-Seyler.	Cazeneuve	Nencki et Sieber
	—	—	—
C.	64,30	64,18	64,86
H	5,50	5,67	5,40
N	9,20	9,03	9,46
Fe.	8,83	8,74	9,46
O.	12,17	12,38	10.82
	100,00	100,00	100,00

Hoppe-Seyler et Cazeneuve ont opéré avec le sang de bœuf. La concordance de leurs analyses avec les miennes pour le sang de bœuf est frappante.

Il faut noter que la méthode d'extraction de Nencki et Sieber est longue et compliquée et que le produit obtenu est probablement altéré.

La composition des hématines varie suivant l'espèce animale envisagée.

Action décomposante de l'eau sur les hématines (en commun avec M. Cazeneuve). *Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. XXI, 1899, p. 427.

Dans les recherches sur les propriétés du pigment ferrugineux du sang et sur ses produits de décomposition, on paraît avoir négligé, jusqu'à ce jour, un fait d'observation très important : l'action décomposante de l'eau bouillante.

J'ai montré que cette altération de l'hématine par l'eau bouillante a lieu par simple lavage sur le filtre, sans qu'il soit nécessaire de la faire bouillir au sein de l'eau pendant un certain temps, et que la preuve de cette altération se manifeste par l'*insolubilité dans l'eau ammoniacale*, à froid, de l'hématine soumise à l'action de l'eau chaude et séchée à 135°, tandis que l'hématine, lavée à l'eau froide, à l'alcool et à l'éther, puis séchée à 135°, se dissout avec une grande facilité.

La composition élémentaire de l'hématine ainsi traitée a ensuite été déterminée.

Les analyses ont porté sur l'hématine lavée à l'eau bouillante, sur un filtre, pendant une heure ou deux heures, sans préoccupation d'épuiser cette action décomposante, comme il aurait pu être fait par une ébullition prolongée au sein de l'eau.

Le produit analysé a, comme dans le cas de l'hématine inaltérée, été préalablement séché à 135°.

		C	H.	N	Fe.
Hématine de sang de bœuf	pure	64,68	5,33	9,02	8,81
	lavée à l'eau chaude	61,70	4,39	7,80	8,10
Hématine de sang de cheval	pure	64,57	5,38	10,11	9,58
	lavée à l'eau chaude	63,44	5,15	6,25	8,42
Hématine de sang de mouton	pure	64,24	5,32	9,41	10,05
	lavée à l'eau chande	62,48	4,85	6,57	8,70

Le fait saillant qui se dégage de cette action de l'eau bouillante est un phénomène d'oxydation faisant baisser le pourcentage des autres éléments. Cette oxydation s'accompagne sans doute de produits éliminés entrant en solution dans l'eau.

CHIMIE ANALYTIQUE ET TOXICOLOGIE

Sur les difficultés de la séparation et du dosage de petites quantités de plomb dans les soudures et les étamages (en commun avec M. Fleury). *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 1914, 7e série, t. X, p. 147, 1914.

La séparation et le dosage de petites quantités de plomb dans les soudures et les étamages sont des opérations, ni simples, ni faciles; les difficultés sont accrues si le cuivre et le fer accompagnent le plomb dans l'alliage.

On a exposé, à propos de chaque méthode classique, les difficultés, plus ou moins connues, de la séparation du plomb; puis, les causes d'erreurs qui cessent d'être négligeables quand il s'agit de petites quantités de plomb.

Méthode pour le dosage de petites quantités de plomb dans les bains d'étamages, les étamages et les soudures (en commun avec M. Fleury). *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 7e série, t. X, p. 265.

La base de la méthode consiste à former du chromate de plomb neutre en versant la solution neutre de plomb dans un excès de solution titrée de bichromate de potassium et à mesurer cet excès.

Mais les minutieuses précautions à prendre pour éliminer le fer et le cuivre et n'avoir en solution que les traces de plomb font l'objet d'un long exposé qui ne peut être résumé.

Méthode de destruction complète des matières organiques dans la recherche des poisons minéraux. *Comptes rendus*, t. CLII, 1911, p. 199. *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 2e série, t. CXI, p. 430.

La méthode que j'ai proposée permet la destruction complète de grandes quantités de matières organiques, en un temps relativement court, au moyen

d'acide sulfurique et d'un courant réglable de vapeurs nitreuses. Elle offre une facilité très grande dans la conduite des opérations dont la surveillance est réduite au minimum ; elle me paraît avoir certains avantages sur les métbodes qui font arriver de l'acide azotique froid dans de l'acide sulfurique bouillant.

On introduit 300^{g} d'organe, suffisamment divisé, dans un ballon de verre d'Iéna ou de quartz de 2^{l} et l'on ajoute 300$^{cm^3}$ d'acide sulfurique pur (D = 1,84).

Un tube de verre ou de quartz amène au fond du ballon un courant de vapeurs nitreuses; celles-ci sont produites par le passage d'un courant de gaz sulfureux,

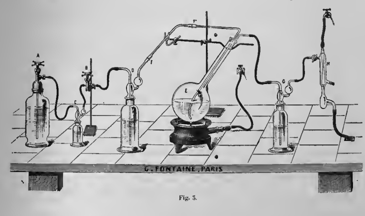


Fig. 3.

provenant de la détente de l'anhydride liquide, dans 0^{l},5 d'acide azotique contenu dans un laveur de Durand. En agissant sur la vis micrométrique du siphon d'anhydride sulfureux, on règle, selon les besoins, le courant de vapeurs nitreuses. Des tampons de coton de verre, disposés dans les branches du laveur, arrêtent les vésicules liquides qui pourraient être entraînées.

Le tube qui plonge dans le ballon peut être relié à la branche du laveur par un joint au plâtre paraffiné; il est pris d'un diamètre tel qu'il puisse entrer à frottement doux dans cette branche. Il est mieux d'assurer la jonction par un rodage.

Le ballon contenant les matières et l'acide sulfurique est chauffé doucement sur un petit réchaud à gaz, et le courant de vapeurs nitreuses est réglé de manière qu'elles colorent l'atmosphère du ballon. Puis on procède à la des-

truction comme s'il s'agissait d'un dosage d'azote par la méthode de Kjeldahl.

Les matières se liquéfient d'abord, de la vapeur d'eau se dégage, un peu de mousse se produit; on augmente progressivement le chauffage, et l'on amène sans cesse un excès de vapeurs nitreuses. Les matières se carbonisent bientôt, des vapeurs blanches d'anhydride sulfurique apparaissent. A partir de ce moment, on règle le chauffage de telle sorte que le liquide noir soit maintenu en ébullition sans cependant qu'il y ait un dégagement exagéré de vapeurs blanches hors du ballon. Si l'on prévoyait ici un manque d'acide sulfurique, il suffirait d'en ajouter 50$^{cm^3}$, après avoir laissé refroidir.

Les vapeurs qui se dégagent sont évacuées dans une hotte à fort tirage ou aspirées par une trompe à eau, après avoir traversé un laveur contenant une solution alcaline.

La destruction des matières se poursuit, les parcelles de charbon disparaissent, l'acide sulfurique s'éclaircit peu à peu, comme s'il s'agissait d'une destruction par la méthode de Kjeldahl, où la petite quantité de mercure utilisée comme catalyseur serait remplacée par un peu de vapeurs nitreuses.

Toute cette dernière partie des opérations est la plus longue ; mais elle s'effectue presque sans surveillance, une fois le chauffage et le courant de gaz réglés.

On obtient finalement un liquide incolore ou tout au plus jaune paille que l'on concentre, s'il y a lieu, dans une capsule de platine. Après addition d'eau, le produit est traité selon les procédés habituels de recherche des poisons minéraux. Les composés insolubles, éventuellement formés (sulfate de baryum, etc.), sont recueillis et examinés à part.

Il faut environ 4 heures pour détruire complètement 500^{g} d'organe et le demi-litre d'acide azotique peut servir pour quatre ou cinq destructions environ.

Je pense que cette méthode de destruction des matières organiques, extrêmement facile à manier, sera utile dans les recherches toxicologiques et dans d'autres applications.

Sur la teneur en arsenic des vins provenant des vignes traitées par les composés de l'arsenic. *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 6e série, t. XXVIII, 1908, p. 154.

L'ordonnance du 25 octobre 1846 interdit l'emploi de l'arsenic et de ses composés pour la destruction des insectes. Toutefois une certaine tolérance s'est établie, notamment en ce qui concerne le traitement de la vigne contre les altises.

La question du retour pur et simple à l'ordonnance de 1846 s'étant trouvée posée devant l'Académie de Médecine, il était intéressant de déterminer la teneur moyenne en arsenic de vins provenant de vignes arséniquées pour connaître si un danger était à redouter de ce côté.

La Commission, nommée par l'Académie de Médecine pour étudier cette question, a bien voulu, sur la proposition de M. Cazeneuve, me faire l'honneur de me confier le soin de quelques analyses.

Les quantités que j'ai généralement trouvées varient de $\frac{1}{1000}$ à $\frac{1}{100}$ de milligramme.

Les quantités exceptionnelles de $\frac{1}{10}$ et $\frac{3}{10}$ de milligramme d'arsenic, par litre, que j'ai trouvées dans certains vins, doivent être rapportées non au traitement de la vigne, mais certainement au traitement ultérieurement subi par le vin : acide sulfurique, bisulfite, etc.

Étant donné que le vin provenant de vignes n'ayant subi aucun traitement arsenical peut, par litre, contenir près de $\frac{1}{100}$ de milligramme d'arsenic, l'emploi de l'arsenic et de ses composés pour la destruction des altises ne paraît apporter que moins de $\frac{3}{100}$ de milligramme d'arsenic dans 1 litre de vin : ce qui confirme les chiffres indiqués précédemment par MM. Imbert et Gély, Bertin-Sans et Roos.

Les chiffres que j'indique ont, depuis, pour des cas similaires, été retrouvés par divers auteurs.

Sur le danger d'intoxication par un tir intensif sous abri. *Mémorial de l'artillerie française*, 1924, p. 857.

Dans le tir à la mitrailleuse, une certaine quantité des gaz produits par la déflagration de l'amorce et de la poudre s'échappe à l'entrée du couloir d'alimentation et à la sortie du couloir d'évacuation.

Dans un tir à l'air libre, cet échappement des gaz n'offre pas d'inconvénient. Il n'en est pas de même dans un tir sous abri.

En fait, dès qu'il y a quelque accumulation de gaz, pointeur et chargeurs ne tardent pas à être incommodés.

Les hommes atteints présentent du picotement des yeux et de la gorge, de la faiblesse générale, des maux de tête, des vomissements, de l'anhélation, de l'oppression très vive. On observe quelquefois de la fièvre avec de l'accélération du pouls. La face est plus ou moins cyanosée.

Les symptômes morbides ne se manifestent pas toujours pendant le tir ;

mais souvent assez tardivement. Ils disparaissent peu à peu au bout de plusieurs heures et il ne persiste qu'une sensation de courbature générale.

Les pointeurs sont généralement plus atteints que les chargeurs qui se trouvent plus éloignés de la mitrailleuse.

Après avoir exposé les méthodes d'analyses utilisées, j'ai démontré que la cause de l'intoxication était le cyanogène provenant de la déflagration de l'amorce au fulminate.

J'ai également indiqué un dispositif à employer pour l'évacuation immédiate des gaz qui se dégagent à l'entrée et à la sortie du couloir où passe la bande de cartouches.

Technique pour la recherche, dans les eaux, de divers poisons minéraux et alcaloïdiques. *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 7e série, t. XII, 1915, p. 68.

La méthode permet en moins de 3 heures et avec seulement 1 litre d'eau de reconnaître la brucine, la colchicine, l'atropine, la morphine, la strychnine, la vératrine et de déceler le cuivre, l'antimoine, l'arsenic, le baryum, les cyanures, le mercure, le plomb, le zinc.

Elle s'applique particulièrement bien au cas très important de mélanges.

Elle est très utile, quand il faut dans un temps très court dire si une eau est ou non toxique, par exemple lors de déplacements rapides de troupes.

PHARMACIE

Sur la conservation du chloroforme et sur un dispositif indicateur de son altération accidentelle (en commun avec M. P. Wooc). *Comptes rendus*, t. CXLIII, 1906, p. 1195).

On sait que le chloroforme pur se décompose, sous l'influence de l'air et de la lumière, en acide chlorhydrique et en phosgène; ce dernier produit est éminemment toxique. Pour l'anesthésie, on doit donc employer du chloroforme rigoureusement rectifié, absolument exempt de produits de décomposition.

Jusqu'ici, pour empêcher l'altération du chloroforme, on a indiqué les procédés suivants : suppression absolue soit de l'air, soit de la lumière, ou encore addition de petites quantités d'alcool, de toluène, d'éther, de soufre, d'huile d'œillette.

Il m'a paru intéressant de rechercher si d'autres substances ne permettraient pas de conserver, à la lumière diffuse, du chloroforme, sans qu'il soit indispensable de le renfermer dans des flacons en verre coloré.

Parmi les très nombreuses substances que j'ai essayées, les suivantes sont, à la dose de 2 à 4 millièmes (c'est-à-dire dans les mêmes conditions d'emploi que l'alcool absolu, conservateur exclusivement employé jusqu'ici), particulièrement recommandables : essence de térébenthine, blanc de baleine purifié, menthol, terpinéol, citronellol, géraniol, salicylates de méthyle et d'amyle, gaïacol, thymol, safrol, ionone, aldéhyde méthylprotocatéchique.

Pouvant dès lors conserver du chloroforme dans des flacons en *verre blanc*, il devenait très intéressant de chercher à mettre en évidence toute trace de décomposition accidentelle. J'ai donc imaginé un dispositif coloré indicateur de cette trace d'altération.

Sachant que la plus légère altération du chloroforme se manifeste par l'apparition de produits chlorés acides, j'ai d'abord observé que, entre autres produits, le rouge Congo, le vert de méthyle, la cyanine ou l'éosine en solution alcoolique, pouvaient, par virage ou décoloration, servir d'indicateurs très sensibles :

Si, à quelques centimètres cubes de chloroforme ayant subi un commencement d'altération, on ajoute une seule goutte de solution saturée de rouge Congo dans l'alcool absolu, on obtient instantanément le virage au bleu, alors que le nitrate d'argent, en solution aqueuse, ne donne pas encore la moindre opalescence. Dans les mêmes conditions, le vert de méthyle, la cyanine et l'éosine se décolorent.

Ces matières colorantes pouvaient donc être utilisées comme indicateurs inclus à demeure dans le chloroforme en employant *un support convenable n'altérant pas le chloroforme*. Le vert de méthyle, la cyanine et l'éosine furent abandonnés comme trop sensibles à l'action de la lumière. La cellulose teinte avec le rouge Congo fut rejetée pour le même motif.

J'ai été assez heureux pour trouver dans la moelle de sureau colorée par du rouge Congo l'indicateur recherché. La moelle de sureau, en effet, loin d'altérer le chloroforme assure, au contraire, dans une certaine mesure, sa conservation. Le rouge Congo, réparti par teinture légère sur un fragment de moelle de sureau en contact avec le chloroforme, réagit instantanément, avec une très grande sensibilité, sous l'action des produits d'altération, *et cela contre toute attente, car le rouge Congo est absolument insoluble dans ce dissolvant*.

La sensibilité de cet indicateur est telle que notamment la petite quantité de vapeur de chloroforme venant au contact de la pointe chauffée lors du scellement d'une ampoule suffit à produire un virage immédiat, ce qui indique la formation de produits de décomposition *insoupçonnés jusqu'ici*; on ne peut parer à cet inconvénient bien démontré qu'en effectuant le scellement après avoir abaissé la tension de vapeur du chloroforme.

Il est donc possible désormais de connaître, à tout instant, l'état de conservation d'un chloroforme destiné à l'anesthésie, en utilisant l'indicateur proposé, ce qui constitue certainement une plus grande sécurité pour le chirurgien qui emploie cet anesthésique.

Ce travail a été distingué par une citation au prix Montyon (*Acad. des Sciences*, 1907).

Sur un chlorhydrate de cocaïne ancien et altéré. *Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. XXXV, 1906, p. 674.

On sait que le chlorhydrate de cocaïne en solution aqueuse, neutre ou alcaline, se décompose en chlorhydrate de benzoylecgonine et alcool méthylique et, en solution aqueuse acide, en chlorhydrate d'ecgonine, acide benzoïque et alcool méthylique.

Or, les chlorhydrates de cocaïne anciens, par suite de la structure lamellaire des cristaux, pouvaient retenir énergiquement une trace d'eau ; c'est à cette trace d'eau que je rapporte l'altération observée dans ce chlorhydrate de cocaïne ancien, altération manifestée par le dédoublement en benzoate de méthyle et chlorhydrate d'ecgonine ; l'acide benzoïque libre peut, en effet, être rapporté à la décomposition ultérieure du benzoate de méthyle, car le chlorhydrate de méthylecgonine n'a pas été décelé dans le chlorhydrate de cocaïne examiné.

Je dois faire remarquer, en terminant, qu'actuellement le chlorhydrate de cocaïne officinal, sel anhydre, n'a plus la structure lamellaire et qu'on sait le purifier et le débarrasser de toute trace d'eau.

Observation sur l'emploi des hypochlorites comme désinfectant. *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 7e série, t. XII, 1915, p. 248.

Quand on dilue une solution d'hypochlorite alcalin avec de l'eau distillée, il y a simultanément perte d'une petite quantité de chlore et dissociation du sel.

Ainsi, si avec 400^{cm^3} d'eau, on dilue 5^{cm^3} d'une solution contenant 47^{mg} de chlore actif, il y a perte de 38 p. 1000 du titre, du fait de la dilution. Cette perte est augmentée, et peut atteindre le double, si la dilution est faite avec de l'eau légèrement carbonatée, bicarbonatée, ou chlorurée.

L'hypochlorite restant est dissocié pour les 4/10 environ si la dilution est faite avec 200^{cm^3} d'eau distillée pour les 6/10, si la dilution est faite avec 400^{cm^3}. De petites quantités de bicarbonate de sodium, de chlorure de sodium n'entravent pas cette dissociation ; mais de petites quantités de carbonate neutre de sodium la réduisent de moitié.

Quand on ajoute une goutte d'extrait de Javel à un litre d'eau, on peut admettre que l'hypochlorite est presque entièrement dissocié.

Une acidification ultérieure n'apporterait rien de plus à l'action bactéricide.

Mais il n'en est pas de même pour la liqueur de Labarraque qui contient un excès de carbonate neutre, et dont la dilution se fait avec seulement quelques volumes d'eau.

L'addition d'un excès d'acide borique avec ou non addition subséquente de bicarbonate de sodium, paraît devoir augmenter le pouvoir désinfectant de cette solution alcaline d'hypochlorite.

Solution pour lavage des plaies et pansements. *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 7e série, t. XXV, 1922, p. 98.

Cette solution est une eau chloroformée dédoublée dans laquelle on a dissous du bicarbonate de soude.

Bicarbonate de soude.	11 gr.
Eau distillée.	1 litre.
Chloroforme	1 cm³.
Colorant	q. s.

Comme colorant, j'emploie 1 à 2 centigr. de chromate neutre de potassium.

La solution est isotonique. On peut la rendre hypo- ou hypertonique en modifiant la quantité de bicarbonate.

La solution s'emploie comme le liquide de Dakin. Elle est dépourvue de toute causticité.

Les pansements de plaies osseuses sont notamment rendus absolument inodores.

Solution de novocaïne pour anesthésie locale. *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 7e série, t. XXV, 1922, p. 97.

Les solutions de novocaïne stérilisées par la chaleur ne donnant pas toujours satisfaction, même avec injection d'assez fortes quantités d'anesthésique, j'ai pensé que l'action de la chaleur n'était pas sans inconvénient et se traduisait par une diminution de l'activité du produit.

D'autre part, on savait que les solutions neutres de cocaïne perdent peu à peu leur activité avec le temps.

Pour remédier à ces inconvénients, j'ai fait employer avec succès la solution suivante :

Novocaïne.	1 gr.
Solution d'adrénaline à 1/1000.	C. gouttes.
Solution d'acide benzoïque à 2/1000 . . .	100 gr.

J'ai donné le mode de préparation de la solution stérile.

La stérilisation, par la chaleur, altère les propriétés physiologiques de certains médicaments. *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 7e série, t. XXIX, 1924, p. 297.

La coloration jaune des solutions de morphine stérilisées à l'autoclave est due à l'action sur l'oxyhydryle phénolique, d'un groupe aminé provenant de la décomposition de la morphine.

Les solutions de cocaïne, de novocaïne, etc., sont plus ou moins altérées par le chauffage en autoclave. Les solutions neutres perdent aussi de leur activité au cours du temps, d'où la nécessité de l'emploi de solutions fraîchement préparées.

Dans mon travail, j'indique que l'activité des alcaloïdes est assurée par l'emploi, comme dissolvant, d'une solution à deux grammes d'acide benzoïque par litre préalablement stérilisée, que les solutions, préparées aseptiquement, ne cultivent pas, qu'elles gardent intactes les propriétés physiologiques des alcaloïdes dissous, et qu'elles ne perdent pas de leur activité du fait de l'ancienneté de leur préparation.

Observation sur la préparation des solutions antiseptiques chlorées. *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 8e série, t. II, 1925, p. 142.

Dès 1920, j'ai fait connaître à la Société de Pharmacie une modification à la préparation du liquide de Dakin qui donne toute satisfaction.

Au lieu de faire une double décomposition entre le chlorure de chaux et le carbonate de soude, je prépare une solution de bicarbonate de soude à 10-12g par litre et je l'additionne de 4 à 5g de chlore actif pris sous forme d'eau de Javel. Le liquide est additionné de 0g,25 de permanganate de potassium par litre, ce qui assure une certaine stabilité à la solution chlorurée. Cette solution donne les mêmes résultats que le liquide de Dakin.

Le chlorhydrate de diacétylmorphine est un sel hydraté. *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 8e série, t. V, 1927, p. 475.

Le chlorhydrate de diacétylmorphine est décrit dans les pharmacopées française, germanique, italienne, helvétique, russe, finlandaise, comme un sel anhydre.

Les pharmacopées britannique, américaine U. S. A., japonaise, le décrivent comme un sel contenant une molécule d'eau de cristallisation.

J'ai examiné le produit prototype, le chlorhydrate d'héroïne de la maison Bayer, et, concurremment, un produit de fabrication française de marque réputée.

J'ai démontré que tous les produits contiennent une molécule d'eau de cristallisation.

C'est donc à tort que la pharmacopée française et d'autres pharmacopées décrivent le chlorhydrate de diacétylmorphine comme un sel anhydre, c'est un sel hydraté avec une molécule d'eau.

Le sel hydraté n'est pas efflorescent.

Les arsénobenzols; méthodes d'analyse et d'appréciation chimique.
Bulletin de l'Académie de Médecine, 1927, p. 823, *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 1927, p. 521.

Après avoir indiqué les difficultés que présente le contrôle chimique des arsénobenzols du fait de la complexité des préparations, j'ai insisté sur la nécessité de faire porter l'analyse non seulement sur la préparation telle que, mais sur la base arsinée réellement contenue dans le produit commercial dans le cas de l'arsénobenzol ou sur l'acide arsiné dans le cas du novarsénobenzol.

ARTICLES DE REVUES

Depuis 1907, M. Breteau a publié diverses revues de Chimie, dans le *Journal de Pharmacie et de Chimie,* notamment :

1907. Procédés de fabrication du camphre synthétique.
1907. Les nouvelles méthodes d'analyse élémentaire des substances organiques.
1908. Le gaz à l'eau; abaissement de sa teneur en oxyde de carbone.
1908. Le tétrachlorure de carbone; sa fabrication industrielle; ses emplois.
1909. Synthèses dans la série de l'adrénaline.
1914. La matière colorante du sang. *Exposé des récentes recherches relatives à sa constitution.*
1922. Espace, temps, gravitation. (*Archives de Médecine et de Pharmacie militaires.*)
1924. Pouvoirs rotatoires.
1924. Solutions isotoniques.

PUBLICATIONS

1907. Guide pratique des falsifications et altérations des substances alimentaires, 1 vol. chez Baillière.
1911. Étude de diverses méthodes d'hydrogénation dans leur application au phénanthrène. 1 opuscule chez Gauthier-Villars.

---

95 459. — Imprimerie Lahure, 9, rue de Fleurus, Paris. — 1928.